

Utilisation de la désorption ionisation laser couplée à un analyseur en masse de type temps de vol pour le profilage en profondeur de matériaux polymères

Jérôme Bour • Jean Di Martino • Marc Angotti • Valérie Toniazzo • David Ruch

Advanced Materials and Structures (AMS), centre de recherche public Henri Tudor, Esch sur Alzette, Luxembourg.

La composition chimique d'un matériau varie généralement entre son extrême surface et son cœur. Cette variation, souvent très marquée, trouve son origine dans la nature même du procédé de fabrication mais également dans l'exposition à des traitements divers chimiques, mécaniques, thermiques ou radiatifs. Le profilage en profondeur, aussi appelé analyse chimique en fonction de la profondeur, révèle la composition chimique du matériau. Le but final est d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives telles que l'épaisseur des couches dans un assemblage multicouches, la localisation de charges (additifs, particules, capsules) dans l'épaisseur d'un matériau composite ou l'identification d'un gradient chimique.

Malgré une demande croissante pour des méthodes d'analyse à l'échelle nanoscopique, certaines applications, dans des domaines d'étude aussi importants que la biologie et les matériaux polymères, nécessitent une étude à l'échelle microscopique. En conséquence, des méthodes de profilage avec des résolutions en profondeur de l'ordre du micron et des vitesses de pulvérisation relativement élevées sont encore d'un grand intérêt.

Dans ce cadre, la désorption ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse (LDI-TOF-MS) avec une résolution en profondeur comprise entre 0,1 μm et 1 μm par impulsion laser se présente comme une technique particulièrement adaptée. En effet, le laser conduit à l'éjection de matière et l'ionisation d'espèces, pendant que le spectromètre de masse permet leur détection et identification. De plus, en comparaison aux techniques habituellement utilisées (XPS, SIMS dynamique), la LDI-TOF-MS peut donner accès à une information chimique moléculaire, ce qui est primordial pour distinguer des matériaux de même composition élémentaire.

Le contrôle de paramètres comme la résolution en profondeur, la vitesse d'ablation, le profil du cratère est important pour la réalisation d'un profil en profondeur. Cependant, ils sont dictés par les processus complexes qui régissent l'interaction laser-matière. Ceux-ci sont largement dépendants des propriétés intrinsèques du matériau et des paramètres du laser comme l'irradiance, la longueur d'onde et le temps de pulse. Ainsi, réaliser un profil en profondeur avec la technique LDI-TOF-MS

représente un réel challenge.

Cependant, les premiers travaux que nous avons réalisés dans ce sens sur des matériaux polymères bi-couches sont encourageants. Dans un premier temps, des ions spécifiques et caractéristiques de chaque polymère ont été déterminées à partir des empreintes spectrales obtenues. Dès lors, l'intensité et la valeur du rapport m/z de ces ions ont été suivies en fonction du nombre de tirs laser et donc de la profondeur atteinte. En effet, les valeurs de m/z peuvent être affectées par la position initiale des ions. Ainsi, des ions de même nature mais provenant de couches différentes pourraient avoir des m/z légèrement différents puisqu'ils ne subiraient pas l'accélération sur des distances similaires.

Si dans un premier temps les profondeurs ont été mesurées par des analyses d'interférométrie à lumière blanche, la mise au point d'un modèle dédié au matériau étudié a permis de mettre en évidence des relations mathématiques entre composition chimique et profondeur, en prenant notamment en compte la légère déviation en masse observée pour les ions. Ainsi, en suivant la déviation en masse d'un ion m/z on pourrait déduire sa position dans la couche sans être obligé de connaître les vitesses d'ablation ou de réaliser des mesures avec une autre technique pour accéder à l'information sur la profondeur sondée. Afin d'améliorer le modèle, d'autres facteurs pouvant affecter les valeurs de m/z des ions, comme notamment l'accumulation de charges en surface sur des matières isolantes, ont été pris en compte. Ainsi, l'influence de la fréquence laser et de l'intervalle de temps entre deux points de mesures sur la déviation en masse observée ont été étudiés.